

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003753

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-060582
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 0 5 8 2
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

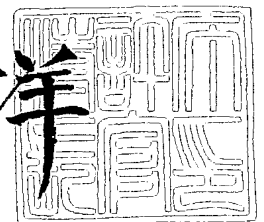
J P 2 0 0 4 - 0 6 0 5 8 2

出 願 人 日立化成工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 16000760
【提出日】 平成16年 3月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/24
B32B 15/08
C08G 73/10

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 竹内 一雅

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 増田 克之

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 柳田 真

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 山口 真樹

【特許出願人】
【識別番号】 000004455
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社
【代表者】 長瀬 寧次
【電話番号】 03-5381-2403
【連絡先】 知的財産室

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010043
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

イミド構造を有する樹脂及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を、厚みが 5 ～ 50 μm の繊維基材に含浸してなるプリプレグ。

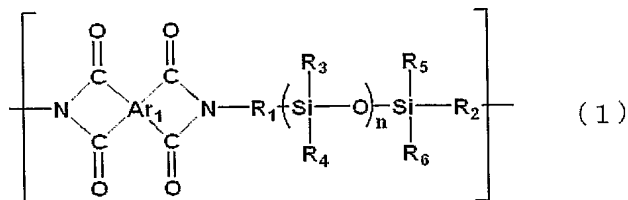
【請求項 2】

イミド構造を有する樹脂が、シロキサン構造を有するポリイミド樹脂である請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 3】

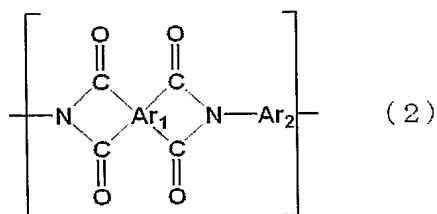
イミド構造を有する樹脂が、一般式 (1) 又は一般式 (1) と一般式 (2) の構造を有するポリイミド樹脂である請求項 1 または 2 に記載のプリプレグ。

【化 1】



(式中 Ar_1 は 4 価の芳香族基を示し、 R_1 及び R_2 は 2 価の炭化水素基を示し、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を示し、 n は 1 ～ 50 の整数を示す)

【化 2】



(式中 Ar_1 は 4 価の芳香族基を示し、 Ar_2 は 2 価の芳香族基を示す)

【請求項 4】

熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のプリプレグを金属箔と加熱加圧してなる金属箔張積層板。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の金属箔張積層板を回路加工して得られる印刷回路板。

【書類名】明細書

【発明の名称】プリプレグ、金属箔張積層板及びこれらを使用した印刷回路板

【技術分野】

【0001】

本発明はプリプレグ、及びこれを用いた金属箔張積層板、印刷回路板に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板用積層板は、電気絶縁性樹脂組成物をマトリックスとするプリプレグを所定枚数重ね、加熱加圧して一体化したものである。プリント回路をサブトラクティブ法により形成する場合には、金属張積層板が用いられる。この金属張積層板は、プリプレグの表面（片面又は両面）に銅箔などの金属箔を重ねて加熱加圧することにより製造される。電気絶縁性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂などのような熱硬化性樹脂が汎用され、フッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などのような熱可塑性樹脂が用いられることもある。

【0003】

一方、パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末機器の普及に伴ってこれらに搭載される印刷回路板は小型化、高密度化が進んでいる。その実装形態はピン挿入型から表面実装型へさらにはプラスチック基板を使用したBGA（ボールグリッドアレイ）に代表されるエリアアレイ型へと進んでいる。BGAのようなベアチップを直接実装する基板ではチップと基板の接続は、熱超音波圧着によるワイヤボンディングで行うのが一般的である。このため、ベアチップを実装する基板は150℃以上の高温にさらされることになり、電気絶縁性樹脂にはある程度の耐熱性が必要となる。

【0004】

また、環境問題の観点からはんだの鉛フリー化が進み、はんだの熔融温度が高温化しており、基板にはより高い耐熱性が要求されるとともに、材料にもハロゲンフリーの要求が高まり臭素系難燃剤の使用が難しくなっている。さらに一度実装したチップを外す、いわゆるリペア性も要求される場合があるが、これにはチップ実装時と同程度の熱がかけられるため、基板にはその後、再度チップ実装が施されることになりさらに熱処理が加わることになる。これに伴いリペア性の要求される基板では高温でのサイクル的な耐熱衝撃性も要求され、従来の絶縁性樹脂系では繊維基材と樹脂の間で剥離を起こす場合がある。

【0005】

耐熱衝撃性、耐リフロー性、耐クラック性に優れ微細配線形成性を向上するために繊維基材にポリアミドイミドを必須成分とする樹脂組成物を含浸したプリプレグが提案されている（例えば特許文献1を参照）。またシリコン変性ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂からなる樹脂組成物を繊維基材に含浸した耐熱性の基材が提案されている（例えば特許文献2を参照）。さらに電子機器の小型化、高性能化に伴い限られた空間に部品実装を施された印刷回路板を収納することが必要となってきた。これには複数の印刷回路板を多段に配し相互をワイヤーハーネスやフレキシブル配線板によって接続する方法がとられている。また、ポリイミドをベースとするフレキシブル基板と従来のリジッド基板を多層化したリジッドフレックス基板が用いられている。

【特許文献1】特開2003-55486号公報

【特許文献2】特開平8-193139号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、金属箔や繊維基材との接着性に優れ、耐熱性に優れた可とう性の高い樹脂を薄い繊維基材に含浸することで、寸法安定性、耐熱性に優れ、印刷回路板としたときに折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板及び該印刷回路板を与えるプリプレグ及び金属箔張積層板を提供するものである。

。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、次のものに関する。

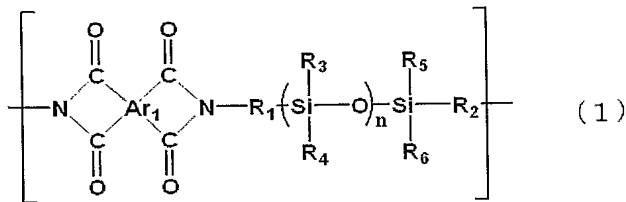
(1) イミド構造を有する樹脂及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を、厚みが5～50 μ mの繊維基材に含浸してなるプリプレグ。

(2) イミド構造を有する樹脂が、シロキサン構造を有するポリイミド樹脂である(1)に記載のプリプレグ。

(3) イミド構造を有する樹脂が、一般式(1)又は一般式(1)と一般式(2)の構造を有するポリイミド樹脂である(1)または(2)に記載のプリプレグ。

【0008】

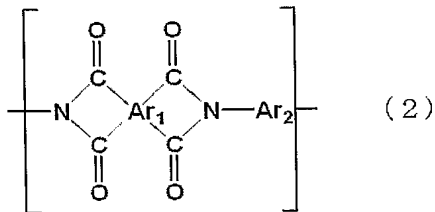
【化1】



(式中Ar₁は4価の芳香族基を示し、R₁及びR₂は2価の炭化水素基を示し、R₃～R₆は炭素数1～6の炭化水素基を示し、nは1～50の整数を示す)

【0009】

【化2】



(式中Ar₁は4価の芳香族基を示し、Ar₂は2価の芳香族基を示す)

(4) 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である(1)乃至(3)のいずれかに記載のプリプレグ。

(5) (1)乃至(4)のいずれかに記載のプリプレグを金属箔と加熱加圧してなる金属箔張積層板。

(6) (5)に記載の金属箔張積層板を回路加工して得られる印刷回路板。

【発明の効果】

【0010】

本発明のプリプレグで得られる金属箔張積層板及び印刷回路板は任意に折り曲げ可能であり寸法安定性、耐熱性に優れる。また、印刷回路板としたときに折り曲げ可能であるため電子機器の筐体内に高密度に収納可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のプリプレグは、イミド構造を有する樹脂及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を、厚みが5～50 μ mの繊維基材に含浸してなるプリプレグである。イミド構造を有する樹脂としては、シロキサン構造を有する構造を有するポリイミド樹脂が好ましい。本発明のイミド構造を含む樹脂としては、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の反応により得られるポリイミド樹脂がより好ましい。本発明のポリイミド樹脂は、シロキサン構造を有するポリイミド樹脂であり、シロキサン構造を有するポリイミドとしては、一般式(1)又は、一般式(1)と一般式(2)の構造を有するポリイミド樹脂であることが特に好ましい。

【0012】

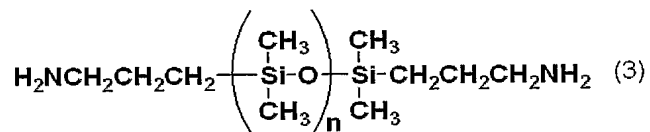
テトラカルボン酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)フタル酸二無水物などがあげられる。

【0013】

本発明で使用するジアミンとしては、以下一般式(3)～(6)のシロキサンジアミンが挙げられる。

【0014】

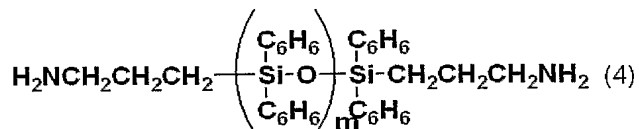
【化3】



(nは1～50の整数)

【0015】

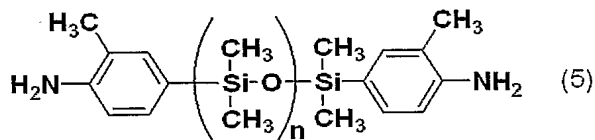
【化4】



(mは1～50の整数)

【0016】

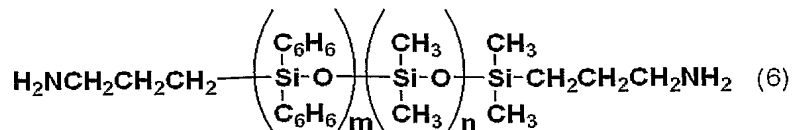
【化5】



(nは1～50の整数)

【0017】

【化6】



(n, mは1～49の整数であり、n+mは50以下の整数である)

【0018】

なお、上記一般式(3)で表されるシロキサンジアミンとしては、X-22-161A S (アミン当量450)、X-22-161A (アミン当量840)、X-22-161

B (アミン当量 1500) (以上、信越化学工業株式会社製商品名)、BY16-853 (アミン当量 650)、BY16-853B (アミン当量 2200)、(以上、東レダウコーニングシリコン株式会社製商品名) 等が例示できる。上記一般式 (6) で表されるシロキサンジアミンとしては、X-22-9409 (アミン当量 700)、X-22-1660B-3 (アミン当量 2200) (以上、信越化学工業株式会社製商品名) 等が例示できる。

【0019】

ポリイミド樹脂にシロキサン構造を導入することにより、樹脂組成物を厚さが 5~50 μm のガラスクロスに含浸した基材の硬化後の折り曲げが容易となる。

【0020】

本発明で使用するジアミンとしては、シロキサンジアミンと芳香族ジアミンの併用が好ましく、芳香族ジアミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、ベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-p-ターフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジアミン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル-4,4'-ジアミン、2,6,2',6'-テトラメチル-4,4'-ジアミン、5,5'-ジメチル-2,2'-スルフォニル-ビフェニル-4,4'-ジアミン、3,3'-ジヒドロキシビフェニル-4,4'-ジアミン、(4,4'-ジアミノ)ジフェニルエーテル、(4,4'-ジアミノ)ジフェニルスルホン、(4,4'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(3,3'-ジアミノ)ベンゾフェノン等が例示できる。

【0021】

シロキサン構造を有するポリイミド樹脂の合成は、芳香族ジアミン a とシロキサンジアミン b の混合比率が、 $a/b=99.9/0.1 \sim 0/100$ (モル比) であると好ましく、 $a/b=95/5 \sim 30/70$ であると更に好ましく、 $a/b=90/10 \sim 50/50$ であるとより一層好ましい。シロキサンジアミン b の混合比率が多くなると Tg が低下する傾向にある。また、少なくなるとプリプレグを作製する場合に樹脂組成物中に残存するワニス溶剂量が多くなる傾向がある。

【0022】

本発明で用いる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアジン-ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられ、ポリイミド樹脂 100 重量部に対し熱硬化性樹脂 1~200 重量部を用いることが好ましい。本発明では、グリシジル基を有するエポキシ樹脂が好ましい。本発明では、シロキサン変性ポリイミド樹脂 100 重量部に対し熱硬化性樹脂 1~200 重量部用いるが、1 重量部未満では、耐溶剤性に劣り、また 200 重量部を超えると未反応の熱硬化性樹脂により Tg が低下し耐熱性が不十分となったり、可撓性が低下するため好ましくない。そのためシロキサン変性ポリイミド樹脂 100 重量部に対し熱硬化性樹脂 3~100 重量部が好ましく、更に 10~60 重量部が特に好ましい。

【0023】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A、ノボラック型フェノール樹脂、オルトクレゾールノボラック型フェノール樹脂等の多価フェノール又は 1,4-ブタンジオール等の多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、フ

タル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、アミン、アミド又は複素環式窒素塩基を有する化合物のN-グリシジル誘導体、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0024】

本発明では、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いることが180℃以下の温度で硬化が可能で、熱的、機械的、電気的特性を向上させるため好ましく、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化剤、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化促進剤または2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂と硬化剤、硬化促進剤を用いることが好ましい。またグリシジル基は多いほどよく、3個以上であればさらに好ましい。グリシジル基の数により、配合量が異なり、グリシジル基が多いほど配合量が少なくてもよい。

【0025】

エポキシ樹脂の硬化剤、硬化促進剤は、エポキシ樹脂と反応するもの、または、硬化を促進させるものであれば制限なく、例えば、アミン類、イミダゾール類、多官能フェノール類、酸無水物類等が使用できる。アミン類として、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が使用でき、多官能フェノール類としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA及びこれらのハロゲン化合物、さらにホルムアルデヒドとの縮合物であるノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などが使用でき、酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が使用できる。硬化促進剤としては、イミダゾール類としてアルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が使用できる。

【0026】

これらの硬化剤または硬化促進剤の必要な量は、アミン類の場合は、アミンの活性水素の当量と、エポキシ樹脂のエポキシ当量がほぼ等しくなる量が好ましい。硬化促進剤である、イミダゾール類の場合は、単純に活性水素との当量比とならず、経験的にエポキシ樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部必要となる。多官能フェノール類や酸無水物類の場合、エポキシ樹脂1当量に対して、フェノール性水酸基やカルボキシル基0.6~1.2当量必要である。これらの硬化剤または硬化促進剤の量は、少なければ未硬化のエポキシ樹脂が残り、Tg（ガラス転移温度）が低くなり、多すぎると、未反応の硬化剤及び硬化促進剤が残り、絶縁性が低下する。

【0027】

本発明では、プリプレグ用樹脂組成物を有機溶媒中で混合、溶解、分散して得られるワニスを繊維基材に含浸、乾燥してプリプレグを作製することができる。このような有機溶媒としては、溶解性が得られるものであれば制限するものでなく、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0028】

プリプレグを得るための樹脂組成物は、ポリイミド樹脂100重量部と熱硬化性樹脂1~200重量部とを含む樹脂組成物であることが好ましく、これによりワニス溶剤の揮発速度が速く、熱硬化性樹脂の硬化反応を促進しない150℃以下の低温でも残存溶剤分を5重量%以下にすることが可能であり、繊維基材及び銅箔との密着性の良好な耐熱性接着シートを得ることができる。これは耐熱性の高いポリイミド樹脂にシロキサン構造を持たせているためであり、残存溶剤分を少なくすることができるため銅箔との積層工程において溶剤揮発によるフクレの発生を防止したり、はんだ耐熱性に優れたものとすることができる。

【0029】

樹脂組成物のワニスを繊維基材に含浸させ、80℃~180℃の範囲で乾燥させて、プリプレグを製造する。繊維基材としては、金属箔張積層板や多層印刷回路板を製造する際に用いられるものであれば特に制限されないが、通常織布や不織布等の繊維基材が用いられる。繊維基材の材質としては、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミ

ナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維やアラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、カーボン、セルロース等の有機繊維等及びこれらの混抄系があり、特にガラス繊維の織布が好ましく用いられる。プリプレグに使用される繊維基材としては、厚みが5～50 μ mであり、また厚み5～50 μ mのガラスクロスが特に好適に用いられる。厚みが5～50 μ mのガラスクロスを用いることや本発明の樹脂組成物を用いることで任意に折り曲げ可能な印刷回路板を得ることができ、製造プロセス上での温度、吸湿等に伴う寸法変化を小さくすることが可能となる。

【0030】

プリプレグの製造条件等は特に制限するものではないが、本発明の樹脂組成物のワニスに使用した溶剤が80重量%以上揮発していることが好ましい。このため、製造方法や乾燥条件等も制限はなく、乾燥時の温度は80℃～180℃、時間はワニスのゲル化時間との兼ね合いで特に制限はない。

【0031】

また、本発明の樹脂組成物のワニスの含浸量は、ワニス固形分と基材の総量に対して、ワニス固形分が30～80重量%になるようにされることが好ましい。

【0032】

絶縁板、積層板又は金属箔張積層板の製造方法は次の通りである。本発明におけるプリプレグ又はそれを複数枚積層した積層体に、必要に応じてその片面又は両面に金属箔を重ね、通常150～280℃、好ましくは180℃～250℃の範囲の温度で、通常0.5～20MPa、好ましくは1～8MPaの範囲の圧力で、加熱加圧成形することにより絶縁板、積層体又は金属箔張積層板を製造することができる。金属箔を使用して金属箔張積層板とすることにより、これに回路加工を施して印刷回路板とすることができる。

【0033】

本発明に用いられる金属箔は、銅箔やアルミニウム箔が一般的に用いられるが、通常積層板に用いられている5～200 μ mのものを使用できる。また、ニッケル、ニッケル—リン、ニッケル—スズ合金、ニッケル—鉄合金、鉛、鉛—スズ合金等を中間層とし、この両面に0.5～15 μ mの銅層と10～300 μ mの銅層を設けた3層構造の複合箔あるいはアルミニウムと銅箔を複合した2層構造複合箔を用いることができる。

【実施例】

【0034】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例1)

1リットルのセパラブルフラスコに3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物31.0g (0.10mol)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 200g、m-キシレン200gを入れ室温(25℃)で攪拌した。シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430) 34.4g (0.04mol)を滴下ロートを用いて滴下し、この反応溶液を攪拌下で氷冷し、芳香族ジアミンとしてBAPP (2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン) 24.6g (0.06mol)添加して室温で2時間攪拌してポリアミック酸を得た。このポリアミック酸溶液を190℃に昇温し、20時間、加熱攪拌してイミド閉環に伴って生成する水をm-キシレンと共沸させて除去した。反応終了後、ポリイミド樹脂のNMP溶液を得た。

【0035】

(合成例2)

1リットルのセパラブルフラスコに3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物29.4g (0.10mol)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 200g、m-キシレン200gを入れ室温で攪拌した。シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430) 34.4g (0.04mol)を滴下ロートを用いて滴下し、この反応溶液を攪拌下で氷冷

し、芳香族ジアミンとしてBAPP (2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン) 24.6 g (0.06 mol) 添加して室温(25℃)で2時間攪拌してポリアミック酸を得た。このポリアミック酸溶液を190℃に昇温し、20時間、加熱攪拌してイミド閉環に伴って生成する水をm-キシレンと共に共沸させて除去した。反応終了後、ポリイミド樹脂のNMP溶液を得た。

【0036】

(実施例1)

合成例1のポリイミド樹脂のNMP溶液265.0 g (樹脂固形分30.2重量%)とエポキシ樹脂としてNC3000 (日本化薬株式会社製商品名) 40.0 g (樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2 gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

【0037】

(実施例2)

合成例2のポリイミド樹脂のNMP溶液216.8 g (樹脂固形分36.9重量%)とエポキシ樹脂としてNC3000 (日本化薬株式会社製商品名) 40.0 g (樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2 gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

【0038】

(実施例3)

合成例1のポリイミド樹脂のNMP溶液248.3 g (樹脂固形分30.2重量%)とエポキシ樹脂としてDER331L (大日本インキ株式会社製商品名) 50.0 g (樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25 gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

【0039】

(プリプレグ及び金属箔張積層板の作製)

実施例1～3で作製した樹脂組成物ワニスを厚さ0.028 mmのガラス布(旭シエーベル株式会社製、商品名1037)に含浸後、150℃で15分加熱、乾燥して樹脂分70重量%のプリプレグを得た。このプリプレグの両側に厚さ12 μmの電解銅箔(古河電気株式会社製、商品名F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、200℃、90分、4.0 MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。

【0040】

(比較例1)

実施例1の樹脂組成物ワニスを厚さ0.10 mm(100 μm)のガラス布(日東紡績株式会社製、商品名7010)に含浸後、150℃で25分加熱、乾燥して樹脂分70重量%のプリプレグを得た。このプリプレグの両側に厚さ12 μmの電解銅箔(古河電気株式会社製、商品名F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、200℃、90分、4.0 MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。作製した両面銅張積層板を用い以下に示す評価を行った。

【0041】

(評価項目)

- (1) 得られた両面銅張積層板の銅箔ピール強度(銅箔引き剥がし強さ)を測定した。
- (2) 260℃及び288℃及び300℃のはんだ浴に5分浸漬し、ふくれ、剥がれ等の異常の有無を観察した。○: 異常なし、×: 異常あり。
- (3) 銅箔をエッチングにより除去した積層板を折り曲げ、可とう性を評価した。○: 破断なし、×: 破断あり。
- (4) 両面銅張積層板を回路加工しデジチェーンパターンの試験片を作製した。各試験片を-65℃/30分、125℃/30分を1サイクルとする熱衝撃試験を1000サ

イクル行い、抵抗値変化を測定した。○：抵抗値変化10%以内、×：抵抗値変化10%超。結果を表1に示した。

【0042】

【表1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ポリイミド樹脂	-	合成例1	合成例2	合成例1	合成例1
エポキシ樹脂	-	NC3000	NC3000	DER331L	NC3000
ポリイミド/エポキシ	重量部	80/20	80/20	75/25	80/20
可とう性	-	○	○	○	×
はんだ耐熱性	-	○	○	○	○
熱衝撃試験	-	○	○	○	○
銅箔ピール強度	kN/m	1.2	0.9	1.0	1.1

【0043】

実施例1～3のいずれのプリプレグも、銅箔ピール強度（銅箔引き剥がし強さ）は0.9～1.2kN/mと高い値を示し良好であった。また、はんだ耐熱性（260℃はんだ、288℃はんだ、300℃はんだ）は、いずれの温度でも5分以上、ふくれ、剥がれ等の異常が見られなく良好であった。また熱衝撃試験においても1000サイクルで、抵抗値変化10%以内であり、接続信頼性は良好であった。また可とう性に富み任意に折り曲げることが可能であった。

【0044】

それに対し、比較例1は、可とう性がなく折り曲げようとしたところガラス布と樹脂の部分にクラックが生じた。さらに、反りも発生した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着性、寸法安定性、耐熱性に優れ、印刷回路板としたときに折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板及び該印刷回路板を与えるプリプレグ及び金属箔張積層板を提供する。

【解決手段】 イミド構造を有する樹脂及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を、厚みが5～50 μ mの繊維基材に含浸してなるプリプレグ。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 0 5 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

日立化成工業株式会社